

⑫ 特 許 公 報 (B 2)

昭63-27389

⑪ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公告 昭和63年(1988)6月2日

C 09 K 3/14
// B 24 D 3/00X-6683-4H
7712-3C

発明の数 2 (全14頁)

⑮ 発明の名称 新規なセリウム系研磨組成物及びその製造法

⑯ 特 願 昭59-93111

⑰ 公 開 昭60-35075

⑱ 出 願 昭59(1984)5月11日

⑲ 昭60(1985)2月22日

優先権主張 ⑳ 1983年5月13日㉑ フランス(FR)㉒ 83.08003

⑳ 発 明 者 ピエール・ムラール フランス国ラゴール、リュ・アルフレド・ノーベル、39
 ㉑ 発 明 者 フランシス・タステュ フランス国ラ・ロシエル、アブニユ・マリユス・ラクロ
 ワ、84
 ㉒ 出 願 人 ローヌ・ブーラン・ス フランス国92400クールブロー、アブニユ・ダリザス、
 ベシアリテ・シミーグ 18、レ・ミロワール
 ㉓ 代 理 人 弁理士 倉内 基弘 外1名
 審 査 官 古 思 力

1

2

㉔ 特許請求の範囲

1 酸化第二セリウム40～99.5重量%とランタニ
 ド及びイットリウムから成る群より選ばれる他の
 希土類元素の無色の酸化物の少なくとも一種0.5
 ～60重量%とを含有することを特徴とする、ガラ
 スに再利用し得る研磨組成物。

2 希土類元素酸化物がランタン、サマリウム、
 ユーロピウム、ガドリニウム、ジスプロシウム、
 ツリウム、イットルビウム、ルテシウム及びイッ
 トリウムの酸化物、又はこれらの酸化物の混合物
 であることを特徴とする、特許請求の範囲第1項
 記載の組成物。

3 希土類元素酸化物が三酸化ランタンである
 ことを特徴とする、特許請求の範囲第1項又は2
 項のいずれかに記載の組成物。

4 組成物が

酸化第二セリウム 85～98重量%

希土類元素酸化物 2～15重量%

から成ることを特徴とする、特許請求の範囲第1
 項記載の組成物。

5 (i) セリウム塩溶液、塩基溶液ならびにラン
 タニド及びイットリウムから成る群より選ばれ
 る一種以上の三価の希土類元素塩の溶液を、使
 用される塩基の当量数がセリウムと希土類元素
 の当量数以上であり、反応媒体のpHが6より大

であるように連続的に同時混合すること、

(ii) 得られた沈澱を濾取すること、

(iii) 沈澱を乾燥すること、及び

(iv) 沈澱を焼成すること

から成ることを特徴とする、酸化第二セリウム40
 ～99.5重量%とランタニド及びイットリウムから
 成る群より選ばれる他の希土類元素の無色の酸化
 物の少なくとも一種0.5～60重量%とを含有する
 ガラスに再利用し得る研磨組成物の製造法。

6 セリウム塩溶液が塩化第一セリウム、硝酸第
 一セリウム、硝酸第二セリウム又はそれらの混合
 物の水溶液であることを特徴とする、特許請求の
 範囲第5項記載の製造法。

7 セリウム塩溶液の濃度が0.2～4mol/lであ
 ることを特徴とする、特許請求の範囲第5項又は
 6項のいずれかに記載の製造法。

8 セリウムを第一セリウムの状態で反応媒体に
 導入し、単独で、又は塩基を含む溶液以外の溶液
 との混合物として酸化剤を反応媒体に連続的に添
 加することにより第一セリウムを第二セリウムの
 状態に酸化することを特徴とする、特許請求の範
 囲第5～7項のいずれかに記載の製造法。

9 酸化剤が過塩素酸、塩素酸、次亜塩素酸、過
 硫酸のナトリウム塩、カリウム塩又はアンモニウ
 ム塩の溶液；過酸化水素水；空気、酸素、オゾン

あるいは電気化学的酸化から成る群より選ばれることを特徴とする、特許請求の範囲第8項記載の製造法。

10 10 第一セリウム塩に対する酸化剤の割合が理論量より約10～40%過剰であることを特徴とする、特許請求の範囲第8項又は9項のいずれかに記載の製造法。

11 11 反応媒体に単独で又は他の溶液と混合して、ランタニド及びイットリウムから成る群より選ばれる三価の希土類元素一種以上の塩の水溶液を連続的に供給することを特徴とする、特許請求の範囲第5項記載の製造法。

12 12 三価の希土類元素一種以上の塩の水溶液がランタン、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、ジスプロシウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテシウム及びイットリウムの塩化物又は硝酸塩から成る群より選ばれることを特徴とする、特許請求の範囲第11項記載の製造法。

13 13 三価の希土類元素の塩の水溶液の濃度が0.2～4mol/lであることを特徴とする、特許請求の範囲第11項又は12項のいずれかに記載の製造法。

14 14 塩基溶液がアンモニア水溶液、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液又は炭酸ナトリウム水溶液であることを特徴とする、特許請求の範囲第5項記載の製造法。

15 15 塩基溶液の規定度が1～5Nであることを特徴とする、特許請求の範囲第14項記載の製造法。

16 16 セリウムと希土類元素の当量数に対して塩基の当量数が約5%以上過剰であることを特徴とする、特許請求の範囲第14項又は15項のいずれかに記載の製造法。

17 17 反応媒体のpHが6～10であることを特徴とする、特許請求の範囲第14～16項のいずれかに記載の製造法。

18 18 反応媒体のpHが7～9であることを特徴とする、特許請求の範囲第17項記載の製造法。

19 19 反応媒体のpHが上記範囲内でpH単位±0.1の一定値に調整されていることを特徴とする、特許請求の範囲第14～18項のいずれかに記載の製造法。

20 20 混合物の反応媒体における滞留時間が約30分～2時間であることを特徴とする、特許請求の

範囲第5～19項のいずれかに記載の製造方法。

21 21 反応媒体の温度が10～95℃であることを特徴とする、特許請求の範囲第5～20項のいずれかに記載の製造法。

22 22 反応媒体の温度が20～70℃であることを特徴とする、特許請求の範囲第21項記載の製造法。

23 23 反応塊の熟成を汙取操作前に10～95℃の温度で30分～2時間の間行なうことを特徴とする、特許請求の範囲第5～22項のいずれかに記載の製造法。

24 24 熟成温度が20～80℃であることを特徴とする、特許請求の範囲第23項記載の製造法。

25 25 汉取を場合によつて連続的に周囲温度で行なうことを特徴とする、特許請求の範囲第5～24項のいずれかに記載の製造法。

26 26 汉過ケーキの洗浄を水で行ない、ケーキの含水量が洗浄後約20～80重量%であることを特徴とする、特許請求の範囲第5～25項のいずれかに記載の製造法。

27 27 ケーキの含水量が30～50重量%であることを特徴とする、特許請求の範囲第26項記載の製造法。

28 (i) 経路(1)に従い、セリウム塩溶液、塩基溶液ならびにランタニド及びイットリウムから成る群より選ばれる三価の希土類元素の塩の一種以上で酸化物が無色の塩の溶液を、使用される塩基の当量数がセリウムと希土類元素のそれぞれの当量数より大であり、反応媒体のpHが6より大であるように、40～95℃の温度で連続的に同時混合すること、

(iii) 経路(2)に従い、セリウム塩溶液、塩基溶液ならびにランタニド及びイットリウムから成る群より選ばれる三価の希土類元素の一種以上の塩で酸化物が無色の塩の水溶液を、使用される塩基の当量数がセリウムと希土類元素のそれぞれの当量数より大であり、反応媒体のpHが6より大であるように、10～25℃の温度で連続的に同時混合すること、

(iv) 経路(1)で得られた沈澱と経路(2)で得られた沈澱を汉取の前又は後で混合すること、

(v) 得られた混合物を乾燥すること、及び

(vi) 混合物を焼成すること、から成ることを特徴とする、特許請求の範囲第5

～20項のいずれかに記載の製造法。

29 反応媒体の温度が経路(1)に従い40～60℃であることを特徴とする、特許請求の範囲第5～20又は28項のいずれかに記載の製造法。

30 反応媒体の温度が経路(2)に従い約20℃であることを特徴とする、特許請求の範囲第5～20、28又は29項のいずれかに記載の製造法。

31 経路(1)及び経路(2)で得られた反応塊又はこれらの混合により得られた反応塊の熟成が10～95℃の温度で30分～2時間の時間で行なわれることを特徴とする、特許請求の範囲第5～20又は28～30項のいずれかに記載の製造法。

32 熟成温度が20～70℃であることを特徴とする、特許請求の範囲第31項記載の製造法。

33 経路(1)により得られた沈澱の水性懸濁液と経路(2)により得られた沈澱の水性懸濁液の混合を、熟成の前又は後に、経路(2)により得られた沈澱の最終組成物に占める割合が酸化物で表わされた希土類元素の全重量の10～75%であるように行なうことを特徴とする、特許請求の範囲第5～20又は28～32項のいずれかに記載の製造法。

34 経路(1)により得られた沈澱の水性懸濁液と経路(2)により得られた沈澱の水性懸濁液の混合を、熟成の前又は後に、経路(2)により得られた沈澱の最終組成物に占める割合が酸化物で表わされた希土類元素の全重量の25～75%であることを特徴とする、特許請求の範囲第33項記載の製造法。

35 経路(1)及び(2)により得られた沈澱の水性懸濁液の混合物の場合によつて連続的に周囲温度で濾取するか、又は経路(1)及び(2)により得られた沈澱の水性懸濁液を別々に濾取することを特徴とする、特許請求の範囲第5～20又は28～34項のいずれかに記載の製造法。

36 濾過ケーキの洗浄を水で行ない、ケーキの含水量が洗浄後約20～80重量%であることを特徴とする、特許請求の範囲第35項記載の製造法。

37 ケーキの含水量が30～50重量%であることを特徴とする、特許請求の範囲第36項記載の製造法。

38 別々に濾取し場合によつて洗浄した経路(1)により得られた沈澱と経路(2)により得られた沈澱を、経路(2)により得られた沈澱の最終組成物に占める割合が酸化物で表わされた希土類元素の全重

量の10～75%となるように混合することを特徴とする、特許請求の範囲第5～20、28～32又は35～37項のいずれかに記載の製造法。

39 別々に濾取し場合によつて洗浄した経路(1)により得られた沈澱と経路(2)により得られた沈澱を、経路(2)により得られた沈澱の最終組成物に占める割合が酸化物で表わされた希土類元素の全重量の25～75%であるように混合することを特徴とする、特許請求の範囲第38項記載の製造法。

40 乾燥工程を場合によつて連続的に100～600℃の温度で30分～2時間の時間で行なうことを特徴とする、特許請求の範囲第5～39項のいずれかに記載の製造法。

41 焼成工程を場合によつて連続的に600～1200℃の温度で約30分～10時間の時間行なうことを特徴とする、特許請求の範囲第5～40項のいずれかに記載の製造法。

42 焼成温度が950～1150℃であることを特徴とする、特許請求の範囲第41項記載の製造法。

43 焼成工程後にさらに粉碎及び粒度選別を行なうことを特徴とする、特許請求の範囲第5～42項のいずれかに記載の製造法。

発明の詳細な説明

本発明はセリウム系研磨組成物、その製造法およびガラス、セラミック材料その他のガラス型材料の研磨への応用に関する。

ガラス工業において実際に使用されている研磨組成物のうちで希土類元素とくにセリウムをベースとするものが最も性能が良いことが証明されている。このような組成物の製造法としては種々の方法が知られている。このように、西独特許公開公報第426110号明細書には希土類元素の硫酸塩の水溶液をモロカイト (mlochite) の存在下で水酸化ナトリウムにより沈澱させ、生成物を濾取し、洗浄し、乾燥し、かつ焼成して所望の研磨組成物を得る方法が提案されている。このような方法では、得られた製品が不均質であること、構造が一定していないこと及び再現性がないことから完全に満足できる効果を有する研磨組成物を得ることができない。これらの不都合は特に方法の操作条件に由来しており、それらの条件に従えば反応中に反応体の濃度が上昇し、再現性をもつて一定の製品を得ることができない。また、不都合は異物 (モロカイト) の存在と硫酸塩の存在に由来

7

し、硫酸塩が存在すると水酸化ナトリウムによる沈澱で反応中に量と性質が変化し得る複硫酸塩、ヒドロキシ硫酸塩および水酸化物が生じる。

また、セリウムを予め酸化した希土類元素硝酸塩水溶液からアンモニアで水酸化セリウムを沈澱させることによりセリウムをベースとする研磨組成物を製造する方法が提案されている(ケミカル・アブストラクツ第80巻51688(1974年))。このような方法では硝酸セリウムアンモニウムを用いた再沈澱による精製と希酸を用いた焼成酸化物の回収が必要であるため、得られた製品は十分な研磨効果をもたない。さらに、このような組成物は満足な均質性、構造および再現性をもっていない。

米国特許第3768989号明細書から、希土類元素炭酸塩—ウオラストナイト(wollastonite)の沈澱を形成し、沈澱を分離・焼成することにより研磨組成物を調製する方法が知られている。また、米国特許第3262766号明細書から、市販の希土類元素炭酸塩水溶液をフルオケイ酸またはヒドロフルオケイ酸で処理して製造された研磨組成物が知られている。上記米国特許に記載されている方法により調整された研磨組成物は上記西独特許公開第2426110号明細書の組成物について説明した欠点と同様の欠点をもっている。

これらの方法の欠点を改善するために本出願人は仏国特許出願公開第2472601号明細書において、
a セリウム溶液、塩基溶液ならびにアニオンが希土類元素の不溶性化合物を形成し得る一種以上の酸及び／又は塩溶液を、使用する塩基の当量数がセリウムの当量数以上であり、反応媒体のpHが6より大であるように連続的に同時混合し、
b 得られた沈澱を濾取し、
c 乾燥し、かつ
d 焼成する工程から成る研磨組成物の新しい製造法を提案した。この方法によれば均質性と再現性が良く、水への懸濁性が良く、かつ研磨効果の良い組成物が得られる。しかしながら、この方法は通常使用されるアニオンがフッ素イオンでありフッ素の使用に伴う日常的に起る諸問題、特に液状又はガス状流出物による環境汚染問題に直面するため必ずしも十分満足のゆくものではない。

従って、問題は、以下の必須条件を満たす新しい研磨組成物を見出すことにある。

効果的であること、すなわち下磨きしたガラス

8

の表面を可及的迅速に研磨できること。

きれいであること、すなわち研磨作業中にガラスにすじをつけないこと。

表面に好ましくない反応を惹き起さないこと、すなわちガラスに対して化学的に反応性が高過ぎないこと；焼け、オレンジ皮、水泡などの問題。

不都合なしに可及的に長時間使用できるように耐久性が非常に高いこと。

懸濁液の持続性が良く、液中に粉末が均一に分布でき沈積が生じないこと。この分散液は懸濁液で使用するときから作業中ずっと有効でなければならない。

泡立たないこと。泡はあふれを惹き起し、導管をつまらせ、収率を低下させ、取扱い難い。

長期間使用せずにおいてデカンテーションした後再び懸濁するのが、液中に研磨されたガラスの元素が混入している場合でさえも、容易であること。すなわち、「ケーキング」(caking)現象が起きないこと。

皮膚病その他の疾病のあらゆる問題を防止するために毒性をもたないこと。

均質で快適な色の使用し易い製品であること。

研磨後ガラスに固着せず迅速に清掃ができること。

工場の廃棄物をなくすために凝結し易いこと。

本発明の目的は上記の要求に答える新しい組成物と考えられる技術分野を提供することである。

本発明の別の目的は、ガラスやこれと同じ種類の材料を研磨した後それらの成分に再利用し得るような組成物を提供することにある。

以下の説明において「ガラス」という表現にはセラミック材料及びガラス型の他の材料のようなガラスも含まれるものと了解する。

今、ガラスの組成と相溶性のないイオンを含まないこと、及び酸化セリウムと、ランタニド及びイットリウムから成る群より選ばれる他の希土類元素の一種以上とを含むことを特徴とするガラスに再利用し得る新しい研磨組成物が見出され、本発明の主要な目的となつている。

本発明の研磨組成物中に含まれる希土類元素の酸化物は着色している必要はない。すなわち、0.38~0.70 μ mの可視光線を吸収しない製品であつてもよい。

本発明において好適な希土類元素酸化物の例と

しては、ランタン、サマリウム、ユーロビウム、ガドリウム、ジスプロシウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテシウム及びイットリウムの酸化物が挙げられる。これらの酸化物は一般に三二酸化物の形をしている。これらの酸化物の混合物も同様に使用できる。三二酸化ランタンを使用するのが好ましい。

本発明の研磨組成物中の酸化セリウムと希土類元素酸化物との割合は以下の範囲内で変えられる。

酸化セリウム	40~99.5重量%
希土類元素酸化物	0.5~60重量%

好ましくは、以下の組成の研磨組成物が選ばれる。

酸化セリウム	85~98重量%
希土類元素酸化物	2~15重量%

上記組成物は本発明の別の目的である製造法によつて得られる。この製造法は、

セリウム塩溶液、塩基溶液ならびにランタニド及びイットリウムから成る群より選ばれる一種以上の三価の希土類元素塩の溶液を、使用される塩基の当量数がセリウムと希土類元素のそれぞれの当量数以上であり、反応媒体のpHが6より大であるように連続的に同時混合し、

得られた沈殿を濾取し、

乾燥し、

焼成する

ことから成ることを特徴とする。

この方法の第一工程で種々の反応体の混合をする。

本発明方法で使用するセリウム塩溶液は、本発明の条件下で可溶性の第一セリウム及び/又は第二セリウムの状態の塩の水溶液、特に塩化第一セリウム、第一セリウム又は第二セリウムの状態の硝酸セリウム、あるいはこれらの混合物がすべて使用できる。焼成後、最終組成物中に見出されるような不純物を含まないものからセリウム塩が選ばれる。純度99%以上のセリウム塩を使用するのが有利であろう。

セリウム塩溶液の濃度は本発明では重要な因子ではなく、広範囲に変えられるが、0.2~4mol/lの濃度が好ましい。

本発明方法の一つの好適な実施態様によれば、セリウムを第一セリウムの状態で反応媒体に導入

し、単独で、又は塩基を含む溶液以外の溶液との混合物として媒体と相溶性のある酸化剤を反応混合物に連続的に添加することによりこれを第二セリウムの状態に酸化する。適当な酸化剤の例としては特にナトリウム、カリウム又はアンモニウムの過塩素酸塩、塩素酸塩、次亜塩素酸塩、過硫酸塩の溶液、過酸化水素水、空気、酸素、オゾンなどが挙げられる。また、セリウムを電気化学的に酸化することもできる。過酸化水素水を使用するのが好ましい。

酸化すべき第一セリウム塩に対する酸化剤の割合は広い範囲で変えられる。一般に、理論量より大きく、10~40%過剰が好ましい。

本発明の方法に従えば、反応混合物に単独で又はセリウム塩溶液と混合して、ランタニド及びイットリウムから成る群より選ばれる三価の希土類元素の一種以上の塩で無色の酸化物を形成する特徴を有する塩の水溶液を連続的に添加する。この塩は本発明の条件下で可溶性でなければならない。適当な塩の例としてはランタン、サマリウム、ユーロビウム、ガドリウム、ジスプロシウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテシウム及びイットリウムの塩化物又は硝酸塩が挙げられる。

本発明方法で使用する希土類元素塩溶液の濃度は重要な因子ではなく広い範囲で変えられるが、0.2~4mol/lの範囲が好ましい。

セリウム塩溶液と希土類元素塩溶液の割合は、上記の各構成成分の重量パーセントの所望の組成物が得られるようにそれぞれの装入量を調整することによつて決められる。

本発明方法で使用する塩基溶液は特にアンモニア水溶液、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液又は炭酸ナトリウム水溶液でもよい。アンモニア水溶液を使用するのが好ましい。使用する塩基溶液の規定度は本発明では重要な因子ではなく、広い範囲で変えられるが、1~5Nが有利である。

塩基溶液とセリウム溶液と希土類溶液との間の割合は導入される塩基の当量数が同時にセリウムの当量数と希土類元素の当量数より大きいか等しくなるようにしなければならない。セリウムと希土類元素の当量に対して塩基の当量が5%以上過剰となるように使用するのが有利である。6より大でなければならない反応媒体のpHは約10を超過

する必要はない。pH 7～9が好適である。pHをこの範囲内でpH単位で±0.1の一定値に調整するのが特に有利である。

前記の種々の反応液の混合の実施は多数の変形例に従って行なうことができる。例えば、セリウム塩溶液、場合によつて酸化剤、希土類元素塩溶液、および塩基溶液を攪拌下別々の経路で連続的に混合することができる。また、セリウム塩溶液と希土類塩溶液の予備混合物を塩基溶液と併行して反応媒体に連続添加することもできる。酸化剤を使用する場合はセリウム塩溶液及び／又は希土類元素塩溶液と混合して使用することができる。反応溶液の導入の順序をどのように選んでも混合は即時に行なわれ、各瞬間にいろいろな種類の中で反応塊に応じてよく決定された一つの濃度が得られる。このようにして均質で、一定した安定な性質の組成物を得ることができる。

反応媒体の温度は重要ではなく、好ましくは10～95℃、さらに好ましくは20～70℃の範囲でよい。

反応媒体中の混合物の滞留時間は本発明では重要な因子ではなく広い範囲で変えられる。一般に、滞留時間は30分～2時間の範囲で選ばれる。

本発明方法の別の変法によれば反応塊を濾過の前に一定時間10～95℃、好ましくは20～80℃の温度で熟成してもよい。この場合、熟成時間は重要な因子ではなく広い範囲で変えられるが、30分～2時間が一般に十分である。熟成は攪拌下に行なわれる。

本発明の第二工程は反応後懸濁液の形を呈している反応塊を濾取することから成る。この濾取操作は場合によつては連続的に周囲温度すなわち10～25℃の温度で行なわれる。

本発明方法の変形例に従えば、濾過ケーキは引き続き水洗してもよい。この洗浄後ケーキの含水量は20～80重量％であり、一般的には30～50重量％である。

濾過後及び場合によつては洗浄後得られた生成物は場合によつて連続的に乾燥する。乾燥温度は好ましくは100～600℃であり、乾燥時間はこれらの条件下では好ましくは30分～2時間の範囲内で変えられる。

乾燥生成物は次いで場合によつて連続的に600～1200℃、好ましくは950～1150℃の温度で一般

に30分～10時間焼成する。

次いで、焼成された生成物を0.2～5.0μmの粒径となるように粉砕する。一般に、平均粒径で表わされる塊の嵩は0.5～1.5μである。平均粒径は塊の50重量％が平均粒径より大又は小の粒径をもつような粒径として定義される。

粉砕に伴なつて同時に又は引続いて粒度測定により選別操作を行なつてもよい。

本発明方法の別の変形例は第一工程で行なわれる混合を反応温度に関する以外はすべて同じ二つの経路(1)及び(2)に従って行なうことから成る。すなわち、経路(1)は熱間で沈澱が得られるのに対して、経路(2)では沈澱は冷間で得られる。次いで、経路(1)で得られた沈澱と経路(2)で得られた沈澱とを濾取の前又は濾取の後に混合する。

さらに詳しくは、本発明方法のこの変形例は、次の工程から成る。

経路(1)に従い、セリウム塩溶液、塩基溶液ならびにランタニド及びイットリウムから成る群より選ばれる三価の希土類元素の一種以上の塩で酸化物が無色の塩の溶液を、使用される塩基の当量数がセリウムと希土類元素のそれぞれの当量数より大であり；反応媒体のpHが6より大であるように、40～95℃の温度で連続的に同時混合し、経路(2)に従い、セリウム塩溶液、塩基溶液ならびにランタニド及びイットリウムから成る群より選ばれる三価の希土類元素の一種以上の塩で酸化物が無色の溶液を、使用される塩基の当量数がセリウムと希土類元素のそれぞれの当量数より大であり、反応媒体のpHが6より大であるように、10～25℃の温度で連続的に同時混合すること；

経路(1)で得られた沈澱と経路(2)で得られた沈澱とを濾取の前又は濾取の後に混合すること；

得られた混合物を乾燥すること；

この混合物を乾燥すること。

上記のように、経路(1)及び経路(2)で使用する試剤は最初に説明した実施態様で使用するものと同じ性質をもち同じ割合で使用される。

方法のパラメータも反応温度の違いを除けば同じである。

経路(1)の反応媒体の温度は約40～95℃で、好ましくは約40～60℃である。

経路(2)の温度は約10～25℃の範囲から選ばれ、好ましくは約20℃である。

11

する必要はない。pH 7～9が好適である。pHをこの範囲内でpH単位で±0.1の一定値に調整するのが特に有利である。

前記の種々の反応液の混合の実施は多数の変形例に従って行なうことができる。例えば、セリウム塩溶液、場合によつて酸化剤、希土類元素塩溶液、および塩基溶液を攪拌下別々の経路で連続的に混合することができる。また、セリウム塩溶液と希土類塩溶液の予備混合物を塩基溶液と併行して反応媒体に連続添加することもできる。酸化剤を使用する場合はセリウム塩溶液及び／又は希土類元素塩溶液と混合して使用することができる。反応溶液の導入の順序をどのように選んでも混合は即時に行なわれ、各瞬間にいろいろな種類の中で反応塊に応じてよく決定された一つの濃度が得られる。このようにして均質で、一定した安定な性質の組成物を得ることができる。

反応媒体の温度は重要ではなく、好ましくは10～95℃、さらに好ましくは20～70℃の範囲でよい。

反応媒体中の混合物の滞留時間は本発明では重要な因子ではなく広い範囲で変えられる。一般に、滞留時間は30分～2時間の範囲で選ばれる。

本発明方法の別の変法によれば反応塊を濾過の前に一定時間10～95℃、好ましくは20～80℃の温度で熟成してもよい。この場合、熟成時間は重要な因子ではなく広い範囲で変えられるが、30分～2時間が一般に十分である。熟成は攪拌下に行なわれる。

本発明の第二工程は反応後懸濁液の形を呈している反応塊を濾取することから成る。この濾取操作は場合によつては連続的に周囲温度すなわち10～25℃の温度で行なわれる。

本発明方法の変形例に従えば、濾過ケーキは引き続き水洗してもよい。この洗浄後ケーキの含水量は20～80重量%であり、一般的には30～50重量%である。

濾過後及び場合によつては洗浄後得られた生成物は場合によつて連続的に乾燥する。乾燥温度は好ましくは100～600℃であり、乾燥時間はこれらの条件下では好ましくは30分～2時間の範囲内で変えられる。

乾燥生成物は次いで場合によつて連続的に600～1200℃、好ましくは950～1150℃の温度で一般

12

に30分～10時間焼成する。

次いで、焼成された生成物を0.2～5.0μmの粒径となるように粉砕する。一般に、平均粒径で表わされる塊の嵩は0.5～1.5μである。平均粒径は塊の50重量%が平均粒径より大又は小の粒径をもつような粒径として定義される。

粉砕に伴なつて同時に又は引続いて粒度測定により選別操作を行なつてもよい。

本発明方法の別の変形例は第一工程で行なわれる混合を反応温度に関する以外はすべて同じ二つの経路(1)及び(2)に従って行なうことから成る。すなわち、経路(1)は熱間で沈澱が得られるのに対して、経路(2)では沈澱は冷間で得られる。次いで、経路(1)で得られた沈澱と経路(2)で得られた沈澱とを濾取の前又は濾取の後に混合する。

さらに詳しくは、本発明方法のこの変形例は、次の工程から成る。

経路(1)に従い、セリウム塩溶液、塩基溶液ならびにランタニド及びイットリウムから成る群より選ばれる三価の希土類元素の一種以上の塩で酸化物が無色の塩の溶液を、使用される塩基の当量数がセリウムと希土類元素のそれぞれの当量数より大であり；反応媒体のpHが6より大であるように、40～95℃の温度で連続的に同時混合し、経路(2)に従い、セリウム塩溶液、塩基溶液ならびにランタニド及びイットリウムから成る群より選ばれる三価の希土類元素の一種以上の塩で酸化物が無色の溶液を、使用される塩基の当量数がセリウムと希土類元素のそれぞれの当量数より大であり、反応媒体のpHが6より大であるように、10～25℃の温度で連続的に同時混合すること；

経路(1)で得られた沈澱と経路(2)で得られた沈澱とを濾取の前又は濾取の後に混合すること；

得られた混合物を乾燥すること；

この混合物を乾燥すること。

上記のように、経路(1)及び経路(2)で使用する試剤は最初に説明した実施態様で使用するものと同じ性質をもち同じ割合で使用される。

方法のパラメータも反応温度の違いを除けば同じである。

経路(1)の反応媒体の温度は約40～95℃で、好ましくは約40～60℃である。

経路(2)の温度は約10～25℃の範囲から選ばれ、好ましくは約20℃である。

13

経路(1)及び経路(2)により調製された混合物の反応媒体中における滞留時間は本発明では重要な因子ではなく広い範囲で変えられるが、一般に30分～2時間の滞留時間が選ばれる。

経路(1)及び経路(2)により得られた沈澱を混合することができる。水性懸濁液の形をしているときは熟成前又は熟成後に、粉末の形をしているときは濾取後に混合してもよい。

本発明方法の変形例に従えば、経路(1)及び経路(2)により得られた反応塊の熟成を行なうが、熟成条件は同じでも異なつていてもよいので、別々に行なつても一緒に行なつてもよい。経路(1)及び経路(2)により得られた反応塊（あるいはそれらの混合物）は濾取操作前に一定時間10～95℃、好ましくは20～70℃の範囲内の同一又は異なる温度で熟成することができる。この場合、本発明では熟成時間は重要な因子ではなく広い範囲で変えられるが、一般に30分～2時間の時間が十分である。熟成操作は攪拌下に行なわれる。

本発明のこの実施態様に従えば、経路(1)により得られた沈澱と経路(2)により得られた沈澱をそれぞれ懸濁状態で含む二つの水溶液の混合物を形成する。この混合は熟成前でも熟成後でも行なうことができる。次いで得られた混合物を濾過する。この濾過操作は場合によつて連続的に周囲温度すなわち一般に10～25℃の温度で行なわれる。場合によつて、濾過ケーキを水洗してもよい。この洗浄後、ケーキの含水量は20～80重量%、一般に30～50重量%である。

本発明の別の変形例に従えば、経路(1)と経路(2)により得られた反応塊を場合によつて熟成後に別々に濾過することもできる。場合によつて洗浄した後に行なうことができる濾過は上記と同じ条件下で実施される。次いで、別個に得られた沈澱を混合する。

混合物の製造方法の如何によらず、その組成は重要ではないが、一般に経路(2)により得られた沈澱の最終組成物に占める割合は酸化セリウムを含む希土類元素酸化物で表わした希土類元素の全重量の10～75%であり、好ましくは25～75%である。

経路(1)及び経路(2)により得られた生成物は濾取し場合によつて洗浄した後場合によつて連続的に乾燥する。乾燥温度は好ましくは100～600℃であ

14

り、乾燥時間はこれらの条件下で好ましくは30分～2時間である。

乾燥生成物を次いで場合によつて連続的に600～1200℃、好ましくは950～1150℃の温度で一般に30分～2時間焼成する。

次いで、上記と同じ条件下で焼成生成物の粉碎をする。

本発明方法は従来の装置で実施することができる。

10 試剤の混合工程は、温度調整加熱装置、慣用の反応調節手段（温度計）、攪拌手段（S字又は螺旋攪拌）、試剤導入手段及び反応器の出口に位置したpH調整ユニットを備えた反応器内で行なわれる。熟成操作は試剤導入手段とpH調整ユニットを備えていないことが異なることを除けば同じ型の装置で行なわれる。一つの反応器から他の反応器への反応塊の通過は重力によつて行なわれる。

得られた懸濁液の濾取を連続濾過装置、例えば、バーネイ（Vernay）型回転フィルター又はバンド式フィルターで行なう。

20 濾過ケーキを何らかの適当な機械的手段（ノッカー）を用いて乾燥—焼成装置に導入する。

乾燥及び焼成操作は二つの別個の装置で行なうこともできるが回転炉型の単一の装置で連続的に移行させることもできる。軽く傾斜し材料の循環を許容するとともに、第一の部分では生成物の乾燥を保証し、好ましくは天然ガスで供給される炎に近い温度勾配が高いことにより第二の部分では焼成を保証する回転炉を使用するのが好ましい。

30 焼成後、得られた組成物を同一の装置例えば一体型超粉碎機で行なうことができる粉碎と粒度選別から成る仕上げ操作に付すことができる。

二つの異なる経路(1)及び経路(2)により得られた沈澱を混合することから成る本発明の変形例の実施は、焼成操作に先行する工程で専ら使用されている装置の適合化を含むことができる。

40 経路(1)により達成される試剤の混合工程は温度調整加熱装置、慣用の反応調節手段（温度計）、攪拌手段（S字又は螺旋攪拌）、試剤導入手段及び反応器出口に位置したpH調整ユニットを備えた反応器で行なわれる。熟成操作は試剤導入手段とpH調整ユニットを備えていないことが異なることを除けば同じ型の装置で行なわれる。一つの反応

器から他の反応器への反応塊の通過は重力によって行なわれる。

経路(2)により行なわれる混合は、加熱装置を備えている必要が必ずしもない点が異なる以外は同様の反応器で行なわれる。経路(2)で行なわれる熟成は経路(1)に対して使用されるのと同じ反応器で行なわれる。

本発明の一つの実施態様によれば、経路(1)及び経路(2)により得られた沈澱の水性懸濁液の混合は経路(1)及び(2)に共通の熟成反応器の段階又は濾過槽の段階で行なわれる。

経路(1)及び(2)により得られた沈澱又は経路(1)及び(2)に従い別々に得られた沈澱の水性懸濁液の混合物の濾取は従来の濾過装置、例えばバーネイ(Vernay)型回転フィルター又はバンド式フィルターで場合によって連続的に行なわれる。

濾過ケーキは何らかの適当な機械的手段(ノッカー)を用いて乾燥・焼成装置に導入する。

本発明を実施する別の変形例に従えば、濾過後経路(1)及び(2)により得られた沈澱の混合は上記と同じ乾燥装置及び／又は焼成装置の段階で行なわれる。

焼成後、得られた組成物は上記装置で実施される仕上げ操作に付すことができる。

本発明の組成物のガラス研磨における使用は従来の方法に従って行なわれる。一般に濡れた研磨系に参与しているので水に懸濁して使用される。

研磨浴の製造は単に組成物の粉末を水性媒体に手で又は従来の攪拌手段(S字、螺旋又はタービン等)を使用して攪拌しつつ添加することにより行なわれる。

導入される組成物の量は、一般に CeO_2 で表わされる組成物の濃度が $30 \sim 200 \text{ g/l}$ 浴であるような量である。

研磨浴の調製に参与する水の量は何ら重要な性質ではないが、本発明の組成物の懸濁液の持続性を良くするためには軟水すなわち硬度が 30°TH より小さい水を使用することが好ましい。

浴の温度は 50°C より低くなるように選ばれる。温度の上昇はすべて懸濁液のデカンテーションを促進するので 20°C 程度の低温で作業することが重要である。

本発明の研磨組成物は多数の利点をもつことが確められている。

外観すなわち細かさ、粒度分布、色が改善されている。

均質性及び再現性が良好である。

比表面積がしばしば $2 \sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $3 \sim 8 \text{ m}^2/\text{g}$ である。比表面積は「ザ・ジャーナル・オブ・アメリカン・ソサエティ第60巻第309頁(1938年)」に記載のBRUNAUER-EMMET-TELLER法により決定されるB.E.T.比表面積である。

同様に改善された性質：密度及び懸濁持続性をもつ。

改善された性能：研磨効率、研磨迅速性、研磨品の屑の量が少ないこと等。

本発明方法により得られる組成物はガラス又はこれと同じ種類の材料に適用できる。

これらの組成物は大量生産及び注文生産の眼鏡製造分野に使用することができる。

上記組成物の特権的応用分野はクリスタル・ガラス製造、板ガラス・鏡製造、板ガラス特にガラス戸、二重ガラス戸、バックミラー及びテレビのスクリーンを再編するガラス工業である。

本発明の組成物の使用は使用後研磨効果が低下した場合にガラスに再利用できるために特に有利である。一般に、外来性要素(けずり取られたガラス)の乾燥材料で表わして $10 \sim 15$ 重量%が混入している。

研磨浴に懸濁している使用済研磨組成物をあらゆる固液分離技術、例えば遠心分離又は凝集・濾過により回収する。凝集・濾過の場合は従来の好ましくは無機質の凝集剤：硫酸鉄、ヒドロキシ塩酸アルミニウム等を挙げることができる。

この再使用ができる能力により無視できない原材料の節約が可能であり、下記の理由でガラス工業において酸化第二セリウムの消費が止むことなく増大し続けているだけに益々無視できない。すなわち、ガラスの化学的装飾はガラスに FeO の状態の鉄を着色の少ない Fe_2O_3 の状態にさせる酸化剤を添加することから成る。酸化は As_2O_5 、 Sb_2O_5 のような従来の脱色剤を用いて行なわれる。現実の傾向はこれらの代わりに酸化第二セリウムを使用する傾向にあるが、それは酸化第二セリウムが毒性をもたないという大きな利点を有するからである。

さらに、酸化第二セリウムの使用量はテレビ画

面の製造の際には非常に多い。実際、酸化第二セリウムはX線及びα線に対して保護する役割を果たすことが知られており、その結果ガラスの重量の0.5～3%の割合で一般に使用されている。従って、テレビ画面における本発明組成物の再使用により達成される利得は高く評価し得る。

ガラスの組成に干渉し得るイオンは何も含んでいない本発明組成物は次に酸化第二セリウム源として有利に使用することができる。

以下の実施例により本発明の研磨組成物の調製をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されない。

酸化第二セリウムと酸化ランタンをベースとする実施例1及び2の研磨組成物は本発明の一般的な調製法の実施態様に従って調製したが、実施例3に記載の実施態様は第一工程に二つの経路(1)及び(2)による試剤の混合を介在させた変形例を説明している。

得られた種々の組成物をそれらの物理化学的性質及び研磨効果を証明する後記の試験に付した。

実施例 1

下記の重量組成をもつ本発明の研磨組成物Aの調製：

酸化第二セリウム	92%
三二酸化ランタン	8%

この組成物はフッ素イオンを含まず、着色した希土類元素の量も非常にわずかである（希土類元素酸化物の重量で表わして1%未満）。

この組成物は以下のように調製される。

a 攪拌系を備えた2つの250cm³予備混合ポットにそれぞれ次のものを入れる。

一方に、

- 3Nアンモニア水溶液

他方に、

- 希土類元素酸化物、すなわち酸化第二セリウム92%と酸化ランタン8%が得られるような量の硝酸第一セリウム及び硝酸ランタンを1mol/lを含有する水溶液。

- 過酸化水素水溶液200容、過酸化水素の酸化第一セリウム塩に対する割合は35%過剰。

攪拌系と出口に位置したpH調整ユニットとを備えた2ℓ容の熱調節反応器に同時にかつ連続的に調整ユニットのpHがpH7.8に調整されるような流量で二つの溶液を導入する。

上記反応器は50℃で機能し、滞留時間は1時間である。

反応塊は重力により75℃の温度で滞留時間1時間で熟成が行なわれている同様の反応器に移る。

- b 得られた沈澱をバーネイ型回転フィルターを使用し22℃で濾過する。
- c 次いで、温度分布が入口温度100℃から出口温度1090℃まで段階的に変化している回転炉内で沈澱の乾燥及び焼成を行なう。乾燥は100～600℃で約2時間、焼成は600～1090℃で3時間である。
- d 空気流を使用して粉碎と粒度選別を同時に達成する超微粉碎機に通すことにより仕上げられた製品Aが得られる。

実施例 2

下記の重量組成をもつ本発明の研磨組成物Bの調製：

酸化第二セリウム	92%
三二酸化ランタン	8%

この組成物はフッ素イオンを含まず、着色した希土類元素の量も非常にわずかである（希土類元素酸化物の重量で表わして1%未満）。

この組成物は実施例1に記載の溶液を使用し以下の操作態様に従って調製される。

- a 上記のような反応器に同時にかつ連続的に二つの溶液を調整ユニットのpHがpH7.6に調整されるような流量で導入する。

反応器は20℃で機能し、滞留時間は1時間である。

反応塊は重力により20℃の温度で滞留時間1時間で熟成が行なわれている同様の反応器に移る。

- b 得られた沈澱をバーネイ型回転フィルターを使用し22℃で濾過する。
- c 次いで、温度分布が入口温度100℃から出口温度1100℃まで段階的に変化している回転炉内で沈澱の乾燥及び焼成を行なう。乾燥は100～600℃で約2時間、焼成は600～1100℃で3時間である。
- d 空気流を使用して粉碎と粒度選別を同時に達成する超微粉碎機に通すことにより仕上げられた製品Bが得られる。

実施例 3

19

下記の重量組成をもつ本発明の研磨組成物Cの調製:

酸化第二セリウム 92%
三二酸化ランタン 8%

この組成物はフッ素イオンを含まず、着色した希土類元素の量も非常にわずかである(希土類元素酸化物の重量で表わして1%未満)。

この組成物は以下のようにして調整される。

a 経路(1)に従い熱間で沈澱を調製し、熟成し濾取する。

このために、攪拌系を備えた2つの250cm³予備混合ポットにそれぞれ次のものを入れる。

一方に、

- ・ 3Nアンモニア水溶液

他方に

- ・ 希土類元素酸化物、すなわち酸化第二セリウム92%と酸化ランタン8%が得られるような量の硝酸第一セリウム及び硝酸ランタンを1mol/l含有する水溶液。

- ・ 過酸化水素水溶液200容、過酸化水素の酸化第一セリウム塩に対する割合は35%過剰。攪拌系と出口に位置したpH調整ユニットとを備えた2ℓ容の熱調節反応器に同時にかつ連続的に、調整ユニットのpHがpH7.8に調整されるような流量で二つの溶液を導入する。

上記反応器は50℃で機能し、滞留時間は1時間である。

反応塊は重力により、75℃の温度で滞留時間1時間で熟成が行なわれている同様の反応器に移る。

経路(1)により得られた沈澱の濾取を22℃でバーネイ型回転フィルターを使用して行なう。

b 経路(2)により冷間で沈澱の調製を行ない、熟成し濾取する。

同様に、攪拌系を備えた2つの250cm³予備混合ポットにそれぞれ次のものを入れる。

一方に、

- ・ 3Nアンモニア水溶液

他方に、

- ・ 希土類元素酸化物、すなわち酸化第二セリウム92%と酸化ランタン8%が得られるような量の硝酸第一セリウム及び硝酸ランタンを1mol/l含有する水溶液。

- ・ 過酸化水素水溶液200容、過酸化水素の第

20

一セリウム塩に対する割合は35%過剰。

攪拌系と出口に位置したpH調整ユニットとを備えた2ℓ容の熱調節反応器に調整ユニットのpHがpH7.6に調整されるような流量で二つの溶液を同時にかつ連続的に導入する。

上記反応器の温度は20-22℃であり、滞留時間は1時間である。

反応塊は重力により70℃の温度で1時間の滞留時間で熟成が行なわれている同様の反応器に移る。

次いで、経路(2)により得られた沈澱の濾取を22℃でバーネイ型回転フィルターを使用して行なう。

c 経路(1)及び(2)により得られた沈澱の混合を乾燥-焼成装置の入口の段階で行なう。経路(2)により得られた沈澱の最終組成物に占める割合は酸化セリウムを含む希土類元素酸化物で表わした希土類元素の全重量の25%である。

d 次いで、温度分布が入口温度100℃から出口温度1090℃まで段階的に変化している回転炉内で沈澱の乾燥を行なう。乾燥は100-600℃で約2時間、焼成は600-1090℃で3時間である。

e 空気流を使用して粉砕と粒度選別を同時に達成する超微粉砕機に通すことにより仕上げられた製品Cが得られる。

実施例1, 2及び3によりそれぞれ得られた研磨組成物A, B及びCを下記の種々の物理化学的試験に付してそれらの性質を明らかにした。

1 圧縮見掛密度

DIN53194に従って決定される。この方法の原理は既知量の粉末状製品を目盛付試験管に入れ所定の条件下で圧縮することにある。

得られた結果を表1に示す。

表 1

組成物	d _A
(A)	1.6±0.2
(B)	1.7±0.2
(C)	1.7±0.2

2 真の密度

質量既知の被験組成物の絶対体積を与えるガス

21

粉体工学モデル1302型比重計を使用して測定する。

三つの組成物の真の密度は $\rho = 7.2 \pm 0.1 \text{ g/cm}^3$ である。

3 粒度

各組成物の粒度を決定するために、 1 g/l のヘキサメタリン酸ナトリウムを含有する蒸留水 1 l 当り 12 g の割合の被験組成物の懸濁液 40 ml を調製する。

次いで、超音波発生器 ANNEMASSE (出力 80 W 、周波数 26 KHz) により発生させた超音波で塊の剥離をする。操作は 5 分間行なう。

次いで、SEDIGRAPH 5000D 装置を使用して粒度分析を行なう。

この装置は懸濁している粒子の沈降量を測定し、これらの結果を球相当直径に対する累積百分率分布で自動的に表わす (ストークの法則に基づく)。

この装置は非常に細い X 線の束の媒介により、種々の沈降高さの懸濁液に保持されている粒子の濃度を時間の関数として決定する。X 線の強度の対数は電気的に発生され、記録され、自記装置 XY の Y 軸上に「累積百分率」(もつと小さくして) で直線的に示される。分析に要する時間を制限するために沈降セルを連続的に、沈降セルの深さが時間に反比例するように運動させる。このセルの運動は与えられた沈降深さになるのに要する時間に相当する球相当直径を直接示すように自記記録装置の X 軸と同期しており、寸法の情報は 3 モジュールの対数紙上に示される。

各組成物について得られた平均直径を下表 2 に示す。

表 2

組成物	$d_{50} (\mu\text{m})$
(A)	0.5 ± 0.25
(B)	0.8 ± 0.25
(C)	0.7 ± 0.25

それぞれ d_{54}/d_{50} 及び d_{50}/d_{10} である e_1 及び e_2 型偏差値は下表 3 の通りである。

22

表 3

組成物	e_1	e_2
(A)	4	3
(B)	3, 5	3
(C)	4	3

4 比表面積

研磨組成物の BET 法により測定した比表面は下表 4 に示す通りである。

表 4

組成物	比表面積 m^2/g
(A)	6.0 ± 0.5
(B)	5.0 ± 0.5
(C)	5.5 ± 0.5

5 懸濁持続性

250 ml 試験管に 50 g/l の割合の被験組成物の懸濁液、すなわち 28°TH の硬度をもち 20°C の温度の水 250 ml 中に粉末 12.5 g を導入する。懸濁液を完全に均質化した後、密度計 ($1000 \sim 1100$ の目盛) を使用してデカンテーションの速度を時間の関数として追う。 $d = f(t)$ の曲線を引くことができる。

T_{50} は懸濁持続能力について製品の挙動の数字的表現である。これは、測定値が最初の密度と清澄な液の最終密度との間の平均値となるような前進法表示による分で表わされた時間である。

組成物 A、B 及び C の T_{50} は $3 \text{ 分} \pm 0.5$ に等しい。

6 初期密集度

この概念は年代学的には懸濁液の持続性に由来している。実際、製品に助剤が入っているかどうかはつねにデカンテーションによつて片がつく。使用者はしばしば前もつて所望の濃度で懸濁液を調製し、機械で使用するまで貯蔵する。懸濁液の調製からその使用までに数日に及ぶことのある時間が経過する。その間にデカンテーションが起きる時間である。この場合、二つの形態が生じる。

デカントされたものは広がった感知しにくい層を形成するか、

23

あるいは、容器の底に横たわっている部分が不鮮明な粘着性の本物のコンクリートのような外観を与える。

製品を再懸濁するのは第一の場合は瞬間的かつ完全であり、予定された濃度が得られる。これに対して、第二の場合のように製品を密集させると製品の一部分だけが懸濁され、研磨組成物における浴の窮乏化が起きる。極端な場合、密集は容器の底から製品を離すのが不可能な割合に達する。これは利用できなくなった新しい製品の大量損失につながる。

密集傾向の存否を評価するためにバケツに水道水 1 ℓ 当り被験組成物 100 g を分散させて良く均質化した懸濁液 5 ℓ を調製することから成る次の試験を行なう。24 時間経過後デカントされた部分の状態を「手で評価」する。さらに 48 時間及び 72 時間経過後の 2 度測定をする。触感を数量化する能力がないので次の表に従って密集度を評価する：密集していない、やや密集している、密集している。

三つの組成物 A、B 及び C は密集度が非常に低いことが認められる。

7 ケーキング指数

効果が展開においてもそのもたらす不都合においても同様であるとしても密集度をケーキングから分離することが便利である。密集度は新鮮な製品に対するものと了解されている。ケーキングは、これに対して、製品が移動している最中又は移動した後機械の中で生じる。

困難な条件（高速、高圧）下での研磨の場合は研磨組成物は顕著な機械的摩擦にさらされる：塊の割れ、粒度分布の微細側への傾斜が起きる。懸濁液はその上外米性の粒子（割れたガラスに由来するケイ酸塩）に富んでいる。これら二つの因子の結合により、一日の終りに又は一週間の終りに、しばしばそうであるように、機械を停止し、製品を容器と管路に稠度と付着性をもつスラリーの形でデカントされる。ケーキングが生じる。再運転時の再懸濁がその場合悪いか、もつと悪い場合には不可能である。

ケーキング指数を決定するために酸化されない鋤に研磨器の形にするのに用いた懸濁液を集める（下記の試験参照）。24 時間静置しデカントさせた後、調節された機械的攪拌（250 回転／分、5 分

24

間）により製品を再懸濁する。上清を投棄し、次いで鋤を炉に入れて再懸濁しない分画を乾燥する。ケーキング指数（IC）は出発時使用した組成物の量に対してこの分画を表わす百分率である。

下表 5 に示すケーキング指数（IC）を得た。

表 5

組成物	IC(%)
(A)	25
(B)	30
(C)	25

8 研磨効果

試験は種々の型の研磨器：ポリウレタンフォーム、フェルト及びペロン（Pellon）を使用して行なった。

a ポリウレタンフォームでの効果

二つの棒と一つの凸状研磨ヘッドを備えた工業機械 CMV モデル ICM7 を使用する。被験研磨組成物の懸濁液を使用して研磨すべきガラスの表面にポンプで供給する。

操作条件は下記の通りである。

ヘッドの速度 1500 回転／分

棒の速度 1000 回転／分

圧力 1200 g / cm²

懸濁液の濃度 50 g / ℓ

水の硬度 28°TH

温度 20°C

研磨器 ポリウレタンフォーム

MPU LP46 (厚さ 1.3 mm)

研磨すべきガラス クラウンホワイト

直径 55 mm

ポンプ流量 3.8 ~ 4 ℓ / 分

試験時間 3 分

総試験時間 60 分

2 本のガラス製試験管の凹表面を全体で 3 分間作業した後材料の剥れを重量で測定する。試験を

1 時間の間繰り返した。

平均剥離重量は次のものに帰着する：

重量単位：mg

表面積単位 d m²

時間単位 分

25

作業時間の関数として研磨効果曲線を引く。
この曲線から最初の10例の平均として研磨効果
を表わす。

得られた結果は下表 6 の通りである。

表 6

組成物	ポリウレタンフォームでの効果 $\text{mg/d ml}^2/\text{mn}$
(A)	340
(B)	340
(C)	340

b フェルトでの研磨効果

単一の棒を有しフェルト製研磨器を被験組成物
で均一に濡らしたCOBURN603機を使用して試
験を行なう。

操作条件は下記の通りである。

研磨器の速度 550回転/分

棒の速度 棒は研磨器に引きずられているので
同じ速度

圧力 250 g/cm^2

懸濁液の濃度 50 g/l

水の硬度 28°TH

温度 20°C

研磨器 フェルト製 (Blu-Streakタイプ)

研磨すべきガラス クラウンホワイト

タービン流量 $1.2\sim 1.4 \text{ l/分}$

試験時間 15分

総試験時間 1時間30分

研磨効果の表現はあらゆる点でCMV機につい
て上記したのと同じである。

研磨効果は、効果のプラトーで、すなわち45分
～1時間30分の試験の平均で決定される。

下表 7 に示す研磨効果が得られる。

表 7

組成物	フェルトでの研磨効果 $\text{mg/d ml}^2/\text{mn}$
(A)	40
(B)	44
(C)	40

c ベロンでの研磨効果

前記のCOBURN機を使用して試験を行なう。

26

使用する研磨器はHARTFELT社製の自己接着
ベロンであり平らな工具に貼りつけてある。

操作条件は下記の通りである。

研磨器の速度 550回転/分

5 棒の速度 研磨器に引きずられているので同じ
速度

圧力 250 g/cm^2

懸濁液の濃度 50 g/l

水の硬度 28°TH

10 温度 20°C

研磨器 ベロン

研磨すべきガラス クラウンホワイト

タービン流量 $1.2\sim 1.4 \text{ l/分}$

試験時間 15分

総試験時間 3時間

30分、45分及び60分で得られた研磨効果の平均
をとって研磨効果を決定する。

得られた研磨効果は下表 8 に示す通りである。

表 8

組成物	ベロンでの研磨効果 $\text{mg/d ml}^2/\text{mn}$
(A)	50
(B)	54
(C)	50

研磨組成物の性質を比較しそれらの性能を評価
するために下記の組成をもつ商品名セロックス
(Cerox) 1650で市販されている従来の研磨組成
物の概観を説明する。

希土類元素酸化物 94%

酸化第二セリウム 66%

酸化ランタン 19%

酸化ネオジム 9%

35 酸化プラセオジム <0.0001%

F⁻で表わされるフッ素 4%

P₂O₅で表わされる磷酸塩 4%

圧縮見掛密度 $d_A = 1.6 \pm 0.2$

真の密度 $\rho = 6.55 \pm 0.1 \text{ g/cm}^3$

40 粒度分布 $d_{50} = 1.5 \mu\text{m} \pm 1$

懸濁液の持続性 $T_{50} = 3 \text{ 分}$

初期密集度 密集していない。

ケーキング指数 $IC = 40\%$

研磨効果

27

ポリウレタンフォームでの効果

370mg/m²/分

フェルトでの効果

38mg/m²/分

ペロンでの効果

44mg/m²/分

実施例 4

A 下記の重量組成をもつ本発明の研磨組成物Dの調製:

酸化第二セリウム 90%

三二酸化ガドリウム 10%

a 攪拌系を備えた2つの250cm³予備混合ポット10にそれぞれ次のものを入れる。

一方に、

- ・ 3Nアンモニア水溶液

他方に、

- ・ 希土類元素酸化物、すなわち酸化第二セリウム90%と酸化ガドリニウム10%が得られるような量の硝酸第一セリウム及び硝酸ガドリニウムを1mol/l含有する水溶液。

- ・ 過酸化水素水溶液200容、過酸化水素の酸化第一セリウム塩に対する割合は35%過剰。

攪拌系と出口に位置したpH調整ユニットとを備えた2l容の熱調節反応器に同時にかつ連続的に調整ユニットのpHがpH7.8に調整されるような流量で二つの溶液を導入する。

上記反応器は40℃で機能し、滞留時間は1時

28

間である。

反応塊は重力により70℃の温度で滞留時間1時間で熟成が行なわれている同様の反応器に移る。

5 b 得られた沈澱をバーネイ型回転フィルターを使用し20℃で濾過する。

c 次いで、温度分布が入口温度100℃から出口温度1090℃まで段階的に変化している回転炉内で沈澱の乾燥及び焼成を行なう。乾燥は100～600℃で約2時間、焼成は600～1090℃で3時間である。

d 空気流を使用して粉碎と粒度選別を同時に達成する超微粉碎機に通すことにより仕上られた製品Dが得られる。

15 B 得られた研磨組成物の特性

種の物理化学的試験を前記したようにして実施した。

1 圧縮見掛密度 $d_k = 1.7 \pm 2$

2 研磨効果

20 ポリウレタンフォームでの効果

350±20mg/d m²/分

フェルトでの効果

42±2mg/d m²/分

ペロンでの効果

25 48±2mg/d m²/分。